UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

ZERSETZUNGSPRODUKTE

ORTHO-NITRIRTER

BENZOLDIAZIMIDE

—×—

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

KARL KOHN

aus TRAUTENAU (Böhmen).

ZÜRICH

DRUCK VON J. SCHABELITZ

1895

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0006

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

ZERSETZUNGSPRODUKTE

ORTHO-NITRIRTER

BENZOLDIAZIMIDE.

—×—

Inaugural-Dissertation

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

Karl Kohn
aus TRAUTENAU (Böhmen).

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1895

Meinen lieben Eltern

als Zeichen

der kindlichen Liebe und Dankbarkeit.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im November 1893 angefangen und im Sommer des Studienjahres 1894 vollendet.

Mit Freuden ergreife ich hier die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **Emilio Nœlting,**

meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für seine vielfache Theilnahme, welche er mir in Rath und That während der Ausführung dieser Arbeit bewies.

Einleitung.

Das Studium der Diazobenzolimide ist nur ein spärliches, obzwar diese so hochinteressante Körperklasse schon im Jahre 1866 von *P. Griess*[1]) entdeckt wurde.

Er stellte das Diazobenzolimid durch Behandlung des Diazobenzolperbromides mit Ammoniak dar.

$$R{-}N{=}N{-}SO_4H + 2\,Br + KBr = R{-}\underset{\displaystyle Br}{N}{-}\underset{\displaystyle Br}{N}{-}Br + KHSO_4$$

$$R{-}\underset{\displaystyle Br}{N}{-}\underset{\displaystyle Br}{N}{-}Br + H{-}N = R{-}N{=}N + 3\,BrH.$$

Diese ganz glatt verlaufende Reaktion ermöglichte es uns, die aromatischen Diazobenzolimide leicht und mit vorzüglicher Ausbeute darstellen zu können.

Wir wollen hier nicht näher auf die verschiedenen Darstellungsweisen der Diazobenzolimide eingehen, sondern wenden uns zur Besprechung der Zersetzungserscheinungen, welche durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf die Diazobenzolimide hervorgerufen werden.

Einwirkung von Wasserstoff auf Diazobenzolimid.

Zur selben Zeit, als *P. Griess*[2]) das Diazobenzolimid darstellte, studierte er auch die Einwirkung von Wasserstoff auf dasselbe.

---

[1]) *P. Griess*, Annalen 137, 65.

[2]) *P. Griess*, Annalen 137, 77.

Diazobenzolimid wurde in Alkohol gelöst und in derselben Lösung der Wasserstoff durch Zink und Schwefelsäure erzeugt. Der Wasserstoff zersetzte sehr rasch das Diazobenzolimid.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung im Wasserbade eingedampft, wobei Ammoniak entwich und zurück blieb eine ölige Base, die sich als Anilin erwies.

Die Zersetzung des Diazobenzolimides erfolgt also nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N_3 + 8\,H = C_6H_5NH_2 + 2\,NH_3.$$

Einwirkung von Salzsäure auf Diazobenzolimid.

Zwanzig Jahre waren verstrichen, ohne dass der ersten Arbeit über Diazobenzolimide eine zweite gefolgt wäre, bis der Entdecker [1]) von neuem das Studium aufnahm und die Einwirkung von Mineralsäuren auf die aromatischen Diazobenzolimide studierte. Er beobachtete, dass selbst konzentrierte Salzsäure in der Kälte auf Diazobenzolimid nicht einwirke, jedoch dass letzteres durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler sich nach und nach unter Stickgasentwicklung in Ortho- und Parachloranilin verwandle. Diese Umwandlung theilte der Verfasser in zwei Phasen, die er folgendermassen formulierte:

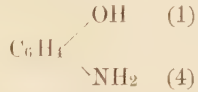
I. $C_6H_5N_3 + 2\,HCl = C_6H_5NH_2 + 2\,N + 2\,Cl$

II. $C_6H_5NH_2 + 2\,Cl = C_6H_4\begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases} + HCl.$

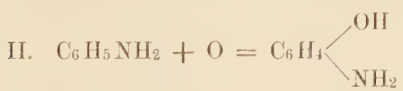
[1]) *P. Griess*, Berichte XIX, 313.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Diazobenzolimid.

Während konzentrierte Salzsäure erst in der Wärme und ganz allmählich auf Diazobenzolimid einwirkte, reagierten konzentrierte Schwefelsäure und Diazobenzolimid mit explosionsartiger Heftigkeit aufeinander, weshalb die Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde.[1]) Selbst bei dieser Verdünnung trat noch eine lebhafte Zersetzung des Diazobenzolimids ein und es bildete sich Paraamidophenol.

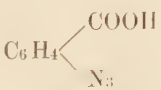


Die Bildung des Paraamidophenols zerlegte er ebenfalls in zwei Phasen:



Die Zersetzung mit Salzsäure als auch die mit Schwefelsäure studierte *Griess* beim Diazobenzolimid und einigen Homologen.

Ausführlich wurde die Zersetzung des Metadiazobenzoësäureimids

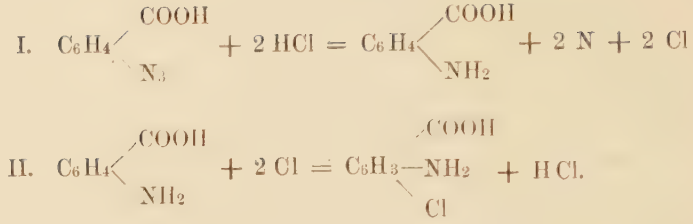


studiert.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure bildeten sich die beiden Chloramidobenzoësäuren:

---

[1]) *P. Griess*, Berichte XIX, 313.



Einwirkung
von verdünnter Schwefelsäure auf Diazobenzolimide.

Die von *Griess* beobachtete Zersetzung des Diazobenzolimids durch Einwirkung der Schwefelsäure wurde vor Kurzem von *P. Friedländer* und *M. Zeitlin* [1]) näher studiert.

Während *Griess* den Verlauf der Reaktion in die angeführten zwei Phasen theilt, wobei sich Anilin und Sauerstoff bildet, welche, auf einander wirkend, Amidophenol geben, sprechen die letztern Verfasser die Vermuthung aus, dass sich in erster Phase Phenolhydroxylamin bildet, welches sich aber sofort in der sauren Lösung in das isomere p-Amidophenol umwandelt.

Die erste Phase, welche mit der Bildung des Phenylhydroxylamins abschliesst, sollte festgehalten werden, was jedoch nicht gelang, denn es wurde stets p-Amidophenol erhalten.

Die Zersetzung der verschiedenen Diazobenzolimide gieng nicht in allen Fällen glatt.

Beim O-Tolyldiazoimid wurde nur bei Verarbeitung sehr kleiner Portionen neben anderen Kondensationsprodukten wenig Amidokresol isoliert.

Dass die Zersetzung des O-Tolyldiazoimides nicht glatt geht, erklären sich die Verfasser durch den schon mehr-

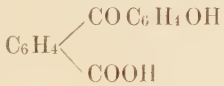
[1]) *P. Friedländer* und *A. Zeitlin*, Berichte XXVII, 192.

fach beobachteten Einfluss der Ortho-CH_3-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Diazoimidogruppe.

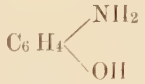
Ortho-Nitro-p-tolyldiazoimid verhielt sich ebenfalls anders wie die Mononitrodiazobenzolimide, indem es sich nicht in Amidokresol umwandeln liess. Es wurde nur ein amorpher Niederschlag eines braunen Kondensationsproduktes erhalten, den die Verfasser als O-Nitro-p-tolylhydroxylamin ansehen, da bei der Zersetzung glatt zwei Stickstoffatome weggehen.

Die Bildung des Amidophenols statt des erwarteten Phenylhydroxylamins C_6H_5NHOH beobachtete *P. Friedländer* [1]) schon bei der Zersetzung des Phenolphtaleïnoxims durch Schwefelsäure.

Bei dieser Zersetzung erhielt er p-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure



und Amidophenol



während er den Verlauf der Reaktion nach folgender Gleichung erwartete:

$$\begin{array}{c} C_6H_4OH \\ COOH\,C_6H_4\,C = C_6H_4 = NOH = \\ | \\ O\,H_2 \end{array}$$

$$= COOH\,C_6H_4CO\,C_6H_4OH + C_6H_5NHOH.$$

Die Ansicht, dass sich das Phenylhydroxylamin leicht in das p-Amidophenol umwandelt, erhielt eine Stütze durch die Arbeit von *L. Gattermann.* [2])

[1]) *P. Friedländer*, Berichte XXVI, 176.
[2]) *L. Gattermann*, Berichte XXII, 1844.

Derselbe erhielt bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols Amidophenol. Eine Erklärung dieser eigenthümlichen Reduktion gibt der Verfasser in folgender Weise.

Durch die Versuche von *E. Hoffmann* und *V. Meyer*[1]) wurde gezeigt, dass das Zwischenprodukt der Nitrokörper und Amine das Hydroxylamin sei. In der aliphatischen Reihe gelang es auch den Verfassern, dasselbe zu isolieren.

$$CH_3NO_2 + 2\,H_2 = CH_3NHOH + H_2O.$$

Bei der elektrolytischen Reduktion würde sich demnach aus dem Nitrobenzol Phenylhydroxylamin bilden, das sich sodann in das isomere p-Amidophenol umlagert.

In der letzten Zeit ist es *Bamberger*[2]) gelungen, den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, indem er durch partielle Reduktion des Nitrobenzols Phenylhydroxylamin erhielt und dieses in saurer Lösung in p-Amidophenol umlagerte.

Einwirkung von Alkalien auf aromatische Diazobenzolimide.

An die Arbeiten von *Griess* über die Diazobenzolimide reiht sich eine sehr interessante Arbeit, welche die Einwirkung von Alkalien auf die aromatischen Diazobenzolimide behandelt.

Wird p-Nitrodiazobenzolimid mit alkoholischem Kali in der Wärme behandelt, so bildet sich Stickstoffkalium und Nitrophenol.

Die Reaktion wurde zuerst von *Nœlting* und *Grandmougin*[3]) beobachtet und später in Gemeinschaft mit *O. Michel*[4]) ausgearbeitet.

[1]) *Hoffmann* und *Meyer*, Berichte XXIV, 3528.
[2]) *Bamberger*, Berichte XXVII, 1347.
[3]) *Nœlting* und *Grandmougin*, Berichte XXIV, 2546.
[4]) Dieselben und *Michel*, Berichte XXV, 3328.

Wie vorauszusehen war, konnte vom Diazobenzolimid nicht die Azimidogruppe abgespalten werden. Die Beweglichkeit der Gruppe wurde erst durch Einführung einer Nitrogruppe in Ortho- oder Parastellung erreicht.

Die interessante Verseifung, welche nach der Gleichung

$$C_6H_4(NO_2)N_3 + KOH = C_6H_4(NO_2)OH + N_3K$$

verläuft, wurde bei den drei Mononitrodiazobenzolimiden und einigen Homologen studiert.

Beim O-Nitrodiazobenzolimid sowohl als auch beim Binitrodiazobenzolimid (1, 2, 4) wurde schon eine Zersetzung durch die Wärme beobachtet, wobei sich jedoch nicht Nitrophenol, respektive Binitrophenol bildete.

Diese Zersetzung schien allen ortho-nitrierten Diazobenzolimiden eigen zu sein, und ich unternahm, auf Anregung des Herrn Professor Dr. *Nølting*, diese Erscheinung zu studieren, und führte dieselbe, wie sich im Laufe der Untersuchungen zeigte, zu sehr interessanten Resultaten.

Theoretische Betrachtung.

Bevor wir auf den experimentellen Theil unserer Arbeit näher eingehen, wollen wir eine kurze theoretische Betrachtung anstellen.

Der durch Zersetzung des Ortho-Nitrodiazobenzolimids erhaltene Körper stimmte sowohl seiner Analyse nach, als auch durch seine Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel

$$C_6H_4N_2O_2.$$

Wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist, wurden bei der Zersetzung zwei Stickstoffatome abgespalten, welche der Azimidogruppe angehört haben mussten.

$$C_6H_4N_4O_2 = C_6H_4N_2O_2 + N_2.$$

Es trat sodann eine Sauerstoffwanderung von der Nitrogruppe zum Stickstoffatom ein, so dass also die beiden Sauerstoffe gleichmässig sich vertheilt hatten.

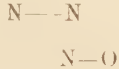
Der so erhaltene Körper war demnach als Dinitrosobenzol zu betrachten. Die Reduktion desselben lieferte o-Phenylendiamin, jedoch liessen sich nicht die Bedingungen feststellen, wonach der Körper durch Oxydation in das o-Dinitrobenzol hätte übergeführt werden können.

Die Homologen des Dinitrosobenzols zeigten dieselben Eigenschaften. Da in der Naphtalinreihe das o-Dinitrosonaphtalin[1]) schon durch Oxydation von Naphtochinondioxim

[1]) *Illinski*, Berichte XIX, 349.

mit alkalischer Ferricyankaliumlösung erhalten worden war, so war es interessant, zu sehen, ob dieser Körper mit dem durch Zersetzung des α-Nitro-β-Naphtalindiazoimids dargestellten identisch sei.

In der That stellte sich heraus, dass die beiden auf so verschiedene Art dargestellten Dinitrosonaphtaline dieselben Eigenschaften besassen. Was die Konstitution des Dinitrosonaphtalins anbelangt, so wollen wir hier die Formel, welche *Illinski*[1]) aufstellte, wiedergeben:



Diese Konstitutionsformel nimmt der Verfasser als die wahrscheinlichste an, da das Dinitrosonaphtalin nicht dieselben Eigenschaften besitzt, wie das von *Baeyer*[2]) gefundene Nitrosonaphtalin.

Wir wollen im Laufe der Arbeit die von *Illinski* aufgestellte Konstitutionsformel beibehalten, jedoch glauben wir, dass dem Dinitrosonaphtalin dieselbe Konstitution zukommt, wie dem Nitrosonaphtalin von *Baeyer*, was man wohl dann mit Bestimmtheit wird annehmen können, wenn die Oxydationsbedingungen gefunden sein werden, welche das Dinitronaphtalin ergeben.

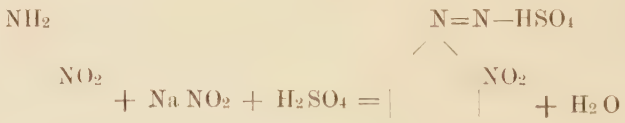
[1]) *Illinski*, Berichte XIX, 349.
[2]) *Baeyer*, Berichte VII, 1639; VIII, 645.

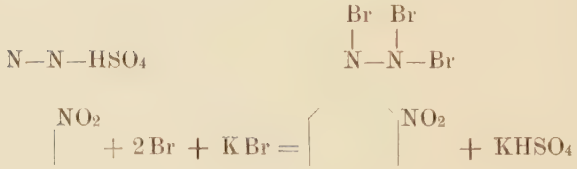
Experimenteller Theil.

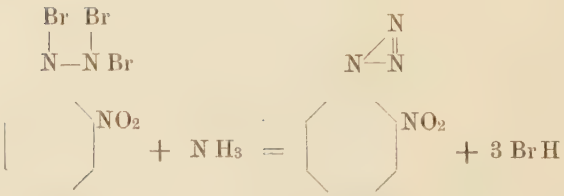
Dinitrosobenzol.

Bei meinen Untersuchungen gieng ich vom einfachsten o-Nitrodiazobenzolimid aus, das ich mir auf zweierlei Arten darstellte.

Der grösste Theil wurde nach folgender Weise erhalten:







Nach der Hydrazinsulfatmethode wurde auch ein kleiner Theil dargestellt.

$$C_6H_4(NO_2)N{=}N{-}HSO_4 + N_2H_4 = C_6H_4(NO_2)N_3 + NH_4HSO_4.$$

Bei beiden Darstellungsmethoden hielt ich mich genau nach den von *Nœlting* und *Michel*[1]) angeführten Vorschriften. Das auf diese zwei Arten dargestellte o-Nitrodiazobenzolimid wurde auch verschieden behandelt, um zu sehen, ob in jedem Falle sich der gleiche Zersetzungskörper bilde.

Ein Theil wurde mit Wasserdampf überdestillirt, wobei Zersetzung eintrat. Durch die Destillation wurde auch der Zersetzungskörper fast rein erhalten.

Eine zweite Art, das o-Nitrodiazobenzolimid zu zersetzen, bestand darin, einerseits dasselbe mit Wasser angeschlemmt, andererseits im trockenen Zustande im Oelbade auf 120° so lange zu erwärmen, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Hierauf wurde der Körper aus Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt und erhält man in allen Fällen einen bei 70—71° schmelzenden Körper. Derselbe ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether, konzentrirter Schwefelsäure etc. löslich und krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen.

Er sublimirt leicht, verflüchtigt sich beim Eindampfen mit seinem Lösungsmittel und hat in Dampfform einen stechenden, in geringer Menge an Nitrobenzol erinnernden Geruch.

---

[1]) *Nœlting* und *Michel*, Berichte XXV, 3328. Dieselben, Berichte XXVI, 90.

Versuch,
die bei der Zersetzung entweichende Gasmenge zu bestimmen.

Ein kleiner Vorversuch zeigte, dass bei der Zersetzung sich Stickstoff entwickelte, und es wurde versucht, durch quantitatives Auffangen des Gases zu einem Resultate zu gelangen.

In einem kleinen Rundkölbchen, welches mit einem Kühler versehen war, wurden 2 g o-Nitrodiazobenzolimid zersetzt. Die Luft wurde vorher aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt, jedoch war eine vollständige Verdrängung der Luft unmöglich. Diese Methode lieferte nur annähernde Resultate. Man fand bei zwei Versuchen, dass 15,5 % und 15,8 % Gas sich bei der Zersetzung entwickelten, wenn man das Gas als Stickstoff berechnete.

Der Abgang zweier Atome Stickstoff aus dem o-Nitrodiazobenzolimid beträgt, in Prozenten ausgedrückt, 13,54 %, welche Zahl annähernd mit den oben angeführten übereinstimmt.

Ein gutes Resultat lieferte ein anderer Versuch, bei welchem die sich entwickelnde Gasmenge durch Gewichtsverlust bestimmt wurde.

In einem kleinen, mit Ansatzrohr versehenen Kölbchen wurden 2,359 g o-Nitrodiazobenzolimid zersetzt, indem man dasselbe im Oelbade auf 120° erhitzte. Hierauf wurde erkalten gelassen und gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0,324 g, während auf die Formel

$$C_6H_4N_4O_2 - N_2 = C_6H_4N_2O_2$$

berechnet, der theoretische Verlust 0,2915 g sein sollte.

Der Versuch zeigte also, dass sich zwei Stickstoffatome abspalten.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab ebenfalls stimmende Resultate für den Körper $C_6H_4N_2O_2$.

1. 0,2 g Substanz ergaben 0,39 g CO_2 und 0,056 g H_2O, entsprechend 0,1064 g Kohlenstoff und 0,00622 g Wasserstoff.

2. 0,1888 g Substanz ergaben 0,3665 g CO_2 und 0,0525 g H_2O, entsprechend 0,09995 g Kohlenstoff und 0,00583 g Wasserstoff.

1. 0,166 g Substanz lieferten 31,0 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstande von 745,1 mm und 20 ° C.

2. 0,2 g Substanz lieferten 35,8 cm³ Stickstoff bei einem Barometerstande von 740,0 mm und 11 ° C.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_6 = 72$	52,94 %	53,2 %	52,94 %
$H_4 = 4$	2,94 %	3,11 %	3,09 %
$N_2 = 28$	20,59 %	20,93 %	20,77 %
$O_2 = 32$	23,53 %		
136	100,00 %		

Molekulargewichtsbestimmung.

Um zu sehen, ob bei der Zersetzung keine Polymerisation eingetreten sei, wurde das Molekulargewicht nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mittelst des *Beckmann*'schen Apparates bestimmt. Die gefundenen Zahlen stimmten sehr gut auf die einfache Formel

$$C_6H_4N_2O_2 = 136.$$

Es hatte also keine Polymerisation bei der Zersetzung stattgefunden.

1. 0,086 g Substanz wurden in 15,8 g Eisessig gelöst und ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,14 °.

2. 0,178 g Substanz wurden in 15,8 g Eisessig gelöst und ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,3 °.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_4N_2O_2 = 136$	141, 145

Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure.

Die Vermuthung lag nahe, dass die zwei abgespaltenen Stickstoffatome der Azimidogruppe angehören und um zu beweisen, dass dies wirklich der Fall sei, und die zwei an den Kern gebunden gewesenen Stickstoffatome noch intakt seien, wurde der Körper reduzirt.

Mit auf die Formel

$$C_6H_4N_2O_2 + 4\,H_2 = C_6H_4N_2H_4 + 2\,H_2O$$

berechneten Mengen Zinn und Salzsäure wurde der Körper reduzirt. Das Zinn wurde in Salzsäure gelöst und der Zersetzungskörper in kleinen Portionen eingetragen. Die Beendigung der Reduktion war daran erkenntlich, dass die vorher gelbe Lösung sich ganz entfärbt hatte. Hierauf wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die abfiltrirte Lösung am Wasserbade unter beständigem Einleiten von H_2S eingedampft. Die Base wurde nachher aus dem salzsauern Salz durch Alkali in Freiheit gesetzt.

Aus Wasser umkrystallisirt, erhielt man die Base in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 100°, welcher mit dem des o-Phenylendiamins übereinstimmt.

Ein weiterer Beweis, dass das Reduktionsprodukt o-Phenylendiamin sei, bestand darin, dass aus der salzsauren Lösung der Base durch Eisenchlorid die rubinrothen Nadeln des Diamidophenazins abgeschieden wurden.

Das Chinoxalin des o-Phenylendiamins, welches sehr charakteristische Eigenschaften besitzt, wurde ebenfalls dargestellt. Die Base wurde in Eisessig gelöst und mit essigsaurer Phenanthrenchinonlösung versetzt, aufgekocht und sodann erkalten gelassen. Es schied sich der voluminöse Niederschlag von Phenanthrazin ab.

Das Phenanthrazin krystallisirte, wie angegeben, in Nadeln, die den Schmelzpunkt 214° zeigten und sich mit der, den Azinen eigenen, rothen Farbe in konzentrirter Schwefelsäure lösten. Diese Thatsachen genügten, um das Reduktionsprodukt des Zersetzungskörpers mit dem o-Phenylendiamin zu identifiziren.

Reduktion mittelst Schwefelammonium.

Die Reduktion mittelst Schwefelammonium wurde ausgeführt, um zu sehen, ob sich abermals o-Phenylendiamin bilde oder ein Zwischenprodukt erhalten lasse.

Der Zersetzungskörper wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die Flüssigkeit färbte sich nach ganz kurzem Einleiten tiefroth, was wohl auf die Bildung eines Azo- oder Disazokörpers schliessen lässt. Die Färbung verschwand allmählich und das Endprodukt der Reduktion war o-Phenylendiamin, das ebenfalls durch seinen Schmelzpunkt, durch das Diamidophenazin und durch das Phenanthrazin nachgewiesen wurde. Diese leichte Reduzirbarkeit liess vermuthen, dass sich die zwei Sauerstoffatome der Nitrogruppe gleichmässig auf die beiden Stickstoffatome vertheilt hatten.

Da die Analysenzahlen die Formel

$$C_6 H_4 N_2 O_2$$

ergaben, so schlossen wir also, dass bei der Zersetzung des o-Nitrodiazoimids sich o-Dinitrosobenzol gebildet hatte.

Acetylirungsversuch.

2 g Substanz wurden mit Essigsäureanhydrid am Wasserbade zehn Stunden erwärmt und nachher in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper erwies sich als der

Zersetzungskörper. Es hatte keine Acetylirung stattgefunden, somit war auch kein freies Wasserstoffatom vorhanden.

Oxydationsversuch.

Da der Zersetzungskörper als Dinitrosobenzol betrachtet wurde, so konnte man bestimmt annehmen, dass er sich mit grosser Leichtigkeit in das entsprechende Dinitrobenzol würde oxydiren lassen. Obzwar zahlreiche Oxydationsversuche ausgeführt wurden, so gelang es doch nicht, die richtigen Bedingungen zu erhalten, welche das o-Dinitrobenzol geliefert hätten.

Chromsäure und Kaliumpermanganat verbrannten den Körper, Bleisuperoxyd, ganz verdünnte Salpetersäure, alkalische Blutlaugensalzlösung griffen das Dinitrosobenzol nicht an. Kupferacetat und *Fehling*'sche Lösung wurden sofort reduzirt, jedoch schienen auch diese Oxydationsmittel den Körper zu verbrennen, da nur das Dinitrosobenzol aus dem Rückstande wieder erhalten wurde. Die Oxydationsversuche werden weiter fortgesetzt.

Nitrodinitrosobenzol.

Bei den Oxydationsversuchen wurde auch 65 prozentige Salpetersäure angewendet, durch welche das Dinitrosobenzol eine Veränderung erfuhr. Das Dinitrosobenzol wurde in die kalte Salpetersäure eingetragen und hierauf zehn Minuten lang am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fiel ein Körper aus, der aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirte und den Schmelzpunkt 143 ° zeigte. Der Körper war also vom o-Dinitrobenzol verschieden und erwies sich durch seine Analyse und seine Reduktion als Nitrodinitrosobenzol. Dasselbe löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln, wie Essig, Benzol, Alkohol und Aether, ebenso in concentrirten Mineralsäuren. Die Ausbeute war eine schlechte, da ein grosser Theil des Dinitrosobenzols verbrannte.

1. 0,20575 g Substanz ergaben 0,30275 g Kohlensäure und 0,038 g Wasser, entsprechend 0,08256 g Kohlenstoff und 0,00583 g Wasserstoff.

1. 0,19625 g Substanz lieferten 41,4 cm^3 Stickstoff bei 740,5 mm Barometerstand und 16,5 ° C.

2. 0,16875 g Substanz lieferten 35,8 cm^3 Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 16,5 ° C.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_6 = 72$	39,77 %	40,1 %	
$H_3 = 3$	1,66 %	2,05 %	
$N_3 = 42$	23,21 %	23,86 %	23,93 %
$O_4 = 64$	35,36 %		
181	100,00 %		

Nitrodinitrosobenzol.

Da man bei der Behandlung des Dinitrosobenzols mit der 65prozentigen Salpetersäure in der Wärme schlechte Ausbeute bekam, so wurde versucht, in der Kälte zu nitriren.

Es war auch interessant zu sehen, ob man denselben Nitrokörper erhalten würde, wie beim Nitriren in der Wärme. 3 g Dinitrobenzol wurden in 20 g konzentrirter Schwefelsäure gelöst, auf Null Grad abgekühlt und langsam die berechnete Menge Salpetersäure, vermischt mit dem gleichen Volumen konzentrirter Schwefelsäure, zutropfen gelassen.

Nach kurzer Zeit wurde auf Eis gegossen und der ausgeschiedene Nitrokörper hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte denselben Schmelzpunkt wie das vorher beschriebene Nitrodinitrosobenzol, nämlich 143 °, krystallisierte ebenfalls aus Alkohol in goldgelben Blättchen.

1. 0,157 g Substanz gaben bei 732,2 mm Barometerstand und 14 ° C. 32,2 cm^3 Stickstoff.

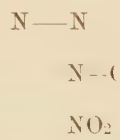
2. 0,1995 g Substanz gaben 40,8 cm^3 Stickstoff bei 748,5 mm Barometerstand und 16,5 ° C.

	Berechnet:		Gefunden:	
C_6 = 72	39,77 %		—	
H_3 = 3	1,66 %		—	
N_3 = 42	23,21 %	23,24 %		23,4 %
O_4 = 64	35,36 %		—	
181	100,00 %			

Reduktion des Nitrodinitrosobenzols.

Wie wir später sehen werden, zeigte der Zersetzungskörper des 1, 2, 4 Binitrodiazobenzolimids dieselbe quantitative Zusammensetzung, wie der vorher beschriebene Nitrokörper des Dinitrosobenzols.

Der Unterschied beider Körper lag in der grossen Schmelzpunktsdifferenz, deshalb konnte die Nitrogruppe nicht in die Stellung 4 gegangen sein. Da wir die beiden Nitrosogruppen als gleichwerthig ansahen, so blieb nur die benachbarte Stellung frei, so dass der Nitrokörper folgende Konstitution besitzen musste:



Um diese Annahme zu beweisen, wurde der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reduzirt.

Der erhaltene Amidokörper zeigte die Eigenschaften, Silbersalz zu reduziren und als Chlorhydrat mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag zu liefern, welche Eigenschaften auch dem benachbarten Triamidobenzol zukommen.

Da das Chinoxalin des v-Triamidobenzols noch unbekannt ist, so wurde dasselbe dargestellt.

Das erhaltene salzsaure Triamidobenzol wurde mit Natriumacetat neutralisirt, in Eisessig gelöst und essigsaure Phenanthrenchinonlösung hinzugegeben. Hierauf wurde kurze Zeit erwärmt und nach dem Erkalten das Chinoxalin durch Wasser gefällt.

Das überschüssige Phenanthrenchinon wurde mittelst Natriumbisulfit entfernt. Das Amidophenanthrazin krystallisirte aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 246 ° schmelzen und sich mit rother Farbe in konzentrirter Schwefelsäure lösen.

1. 0,1516 g Substanz gaben 19 cm^3 Stickstoff bei 740 mm Barometerstand und 19 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
14,27 %	14,02 %

Erst später gelang es auch, das freie v-Triamidobenzol darzustellen. Die berechnete Menge Zinnchlorür wurde in Salzsäure gelöst und das Nitrodinitrosobenzol in kleinen Portionen unter gutem Schütteln hinzugefügt. Die ganze Masse erwärmte sich ziemlich stark und nach dem Erkalten krystallisirte das Zinndoppelsalz in weissen Blättchen aus. Dasselbe wurde im Scheidetrichter mit Benzol überschichtet und tropfenweise Natronlauge hinzugefügt. Die frei werdende Base wird sogleich mit Benzol ausgeschüttelt. Nachher wird das Benzol rasch verdampft und aus der konzentrirten Lösung krystallisirt das v-Triamidobenzol in weissen Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 102 ° zeigen.

Nitrodinitrosobenzol.

N O

N O

NO_2

Das Binitrodiazobenzolimid wurde nach der von *Noelting* und *Michel* angegebenen Methode dargestellt und dann durch Destillation mit Wasserdampf zersetzt.

Man erhält einen gelblichen Körper, der aus Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei 71 ° schmilzt.

Dieses as-Nitrodinitrosobenzol zeigt dieselben Eigenschaften wie sein isomeres v-Nitrodinitrosobenzol.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_6H_3(NO_2)(NO)_2$.

1. 0,1545 g Substanz ergaben 0,228 g Kohlensäure und 0,0255 g Wasser, entsprechend 0,06224 g Kohlenstoff und 0,002833 g Wasserstoff.

2. 0,1765 g Substanz gaben 0,261 g Kohlensäure und 0,026 g Wasser, entsprechend 0,07118 g Kohlenstoff und 0,002888 g Wasserstoff.

1. 0,18225 g Substanz lieferten 37 cm^3 Stickstoff bei 750 mm Barometerstand und 17 ° C.

2. 0,162 g Substanz lieferten 33,1 cm^3 Stickstoff bei 747,1 mm Barometerstand und 11 ° C.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_6 = 72$	39,77 %	40,2 %	40,3 %
$H_3 = 3$	1,66 %	1,83 %	1,63 %
$N_3 = 42$	23,21 %	23,25 %	23,56 %
$O_4 = 64$	35,36 %		
181	100,00 %		

Molekulargewichtsbestimmung.

Genau in derselben Weise wie beim Dinitrosobenzol wurde auch beim Nitrodinitrosobenzol das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Die Resultate stimmten mit der einfachen Formel

$$C_6 H_3 N_3 O_4$$

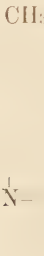
gut überein.

1. 0,225 g Substanz in 17,77 g Eisessig gelöst, ergaben 0,29 ° Temperaturerniedrigung.

2. 0,3285 g Substanz, in 17,77 g Eisessig gelöst, ergaben 0,41 ° Temperaturerniedrigung.

Berechnet:	Gefunden:	
181	171	176

Metanitroparatolyldiazoimid.



15,2 g m-Nitro-p-Toluidin, Schmelzpunkt 114 °, wurden in 100 g konzentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 100 g Wasser, gelöst und hierauf in zwei Liter Wasser gegossen. Unter innerer Eiskühlung wurde diazotirt und in das Filtrat fast das Doppelte der berechneten Menge Brom und Bromkalium gegeben, worauf das orange gefärbte Perbromid ausfiel.

Wie beim o-Nitroanilin war auch hier der grosse Ueberschuss an Brom nothwendig, um das Perbromid aus-

zufallen, und scheint dies bei allen Homologen zu sein, wo die Diazogruppe in Ortho-Stellung zur Nitrogruppe ist.

Das Perbromid wurde in kalte Ammoniakflüssigkeit eingetragen, wobei sich das Azoimid in fast reinem Zustande und mit nahezu quantitativer Ausbeute ausschied.

Es besitzt dieselben Eigenschaften wie seine Homologen und zersetzt sich sehr leicht, weshalb es vorsichtig aus Alkohol umkrystallisirt werden muss. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 38° schmelzen und bei Berührung unter Knistern in Pulver zerfallen.

1. 0,1475 g Substanz gaben 41,6 cm³ Stickstoff bei 737 mm Barometerstand und 16,5° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 31,46 %	31,78 %

Dinitrosotoluol.

Metanitroparatolyldiazoimid wurde mit Wasser angeschlämmt, am Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt einen bei 98° schmelzenden, in schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirenden Körper, der dieselben Eigenschaften wie Dinitrosobenzol besass. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab Zahlen, welche auf Dinitrosotoluol stimmten.

Es erfolgte also auch hier die gleiche Zersetzung wie beim o-Nitrodiazobenzolimid.

1. 0,17375 g Substanz gaben 0,3565 g Kohlensäure und 0,085 g Wasser, entsprechend 0,09723 g Kohlenstoff und 0,008333 g Wasserstoff.

1. 0,1765 g Substanz lieferten 29 cm³ Stickstoff bei 735 mm Barometerstand und 13 ° C.

Berechnet:		Gefunden:
$C_7 = 84$	56,00 %	55,95 %
$H_6 = 6$	4,00 %	4,16 %
$N_2 = 28$	18,66 %	18,78 %
$O_2 = 32$	21,34 %	
150	100,00 %	

Reduktion des Dinitrosotoluols.

Ein kleiner Theil des Dinitrosotoluols wurde mit Zinkstaub und Essig reduzirt und die Lösung des Diamidotoluols in essigsaure Phenanthrenchinonlösung eingegossen. Hierauf wurde erwärmt und beim Erkalten schieden sich die kleinen, gelblich gefärbten Nadelchen des Toluphenanthrazins ab.

Dasselbe zeigte die ihm beigegebenen Eigenschaften, bei 212 ° zu schmelzen und sich mit intensiv rother Farbe in konzentrirter Schwefelsäure zu lösen.

Die gleichmässige Zersetzung dreier ortho-nitrirter Diazobenzolimide führte mich zum Schluss, dass sich alle Homologen in derselben Weise zerlegen würden.

Durch die schon in der Einleitung erwähnte Arbeit von *P. Friedländer* und *M. Zeitlin* wurde ich auf den Einfluss, den die Ortho-Methylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Diazoimidogruppe ausübt, aufmerksam gemacht.

Ich unternahm es auch, in meiner Arbeit das m-Nitro-o-Toluidin $C_6 H_3 CH_3 NH_2 NO_2$ (1 : 2 : 3) zu untersuchen, da es interessant war, zu sehen, ob auch bei dieser, sonst so leicht und glatt verlaufenden Zersetzung die Methylgruppe ihren Einfluss ausüben würde.

Metanitroorthotolyldiazoimid.

Dieses Azoimid wurde genau in derselben Weise dargestellt wie das Metanitroparatolyldiazoimid.

Das Perbromid ist orange gefärbt und setzt sich mit Ammoniak in nur schwach gelblich gefärbtes Azoimid um.

Die Ausbeute betrug 95 %.

Metanitroorthotolyldiazoimid krystallisirte aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 53 ° schmelzen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab stimmende Resultate.

1. 0,157 g Substanz gaben 43,35 cm³ Stickstoff bei 744,3 mm Barometerstand und 16 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 31,46 %	31,52 %

Versuch, das Metanitroorthotolyldiazoimid zu zersetzen.

So wie die vorher beschriebenen Azoimide wurde auch dieses mit Wasser angeschlemmt, im Oelbad während einiger Stunden auf 110 ° erhitzt und sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Während bei den früheren Zersetzungen stets eine auffallend starke Gasentwicklung bemerkbar war, wurde während des Erhitzens bei diesem Azoimid gar keine Veränderung bemerkt. Ebenso war der Schmelzpunkt des Produktes gleich geblieben (53 °) und der Stickstoffgehalt stimmte mit dem des Metanitroorthotolyldiazoimides überein.

1. 0,152 g Substanz gaben 41,2 cm^3 Stickstoff bei 744 mm Barometerstand und 15 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 31,46 %	31,07 %

Das abweichende Verhalten des Metanitroorthotolyldiazoimides, kein Dinitrosotoluol zu liefern, können wir nur auf den Einfluss zurückführen, den die Orthomethylgruppe auf die Azoimidogruppe ausübt. Die Methylgruppe scheint befestigend auf die Azoimidgruppe einzuwirken.

Um dieses eine Beispiel nicht alleinstehend zu lassen, wurde auch das Metanitroparaxylidindiazoimid

$$C_6 H_2 (C H_3)_2 N_3 NO_2 \quad (1, 3, 4, 5)$$

untersucht und gefunden, dass dieses ebenfalls keine Zersetzung erleidet.

Einwirkung von Alkalien auf Metanitroorthotolyldiazoimid.

Am Schluss der Arbeit über die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure aus aromatischen Diazobenzolimiden [1]) stellen die Verfasser den Satz auf, dass aus allen in Ortho- oder Para-Stellung nitrirten Diazobenzolimiden die Azimidogruppe abgespalten werden kann.

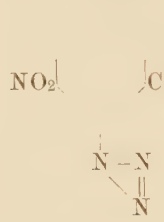
Da nun erwähntes Metanitroorthotolyldiazoimid sich nicht zersetzen liess, so glaubte ich, dass auch in Bezug auf die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure sich dieser Körper abweichend verhalten würde. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Metanitroorthotolyldiazoimid Stickstoffwasserstoffsäure liefert und zwar mit ganz befriedigender Ausbeute.

1 g Metanitroorthotolyldiazoimid wurde in wenig Alkohol gelöst, mit 1 g Kalihydrat, gelöst in 10 g Alkohol,

[1]) *Noelting* und *Michel*, Berichte XXV, 3342.

versetzt und 60 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Hierauf wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure in eine Vorlage mit $^1/_2$ normal Silbernitratlösung überdestilliert. Das überschüssige Silbernitrat wurde mit Rhodanammonium zurücktitrirt. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure betrug 24 %.

Metanitroparaxylidindiazoimid.



Dieses Azoimid wurde analog den früheren dargestellt. Metanitroparaxylidin $C_6H_2(CH_3)_2NH_2NO_2$ (1, 3, 4, 5) wurde in schwefelsaurer Lösung diazotirt, in das orange gefärbte Perbromid übergeführt und dieses mit Ammoniak in das Azoimid, welches schwach gelblich gefärbt ist.

Die Ausbeute betrug 85 Prozent. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man das Metanitroparaxylidindiazoimid in ganz dünnen Nadeln, die einen prachtvollen Seidenglanz besitzen und bei 67° schmelzen.

1. 0,149 g Substanz gaben 39 cm^3 Stickstoff bei 741,5 mm Barometerstand und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 29,17 %	29,62 %

Versuch, das Metanitroparaxylidindiazoimid zu zersetzen.

Das Azoimid wurde mit Wasser angeschlemmt, im Oelbad auf 120° mehrere Stunden hindurch erhitzt, jedoch war auch hier keine Gasentwicklung bemerkbar.

Der Schmelzpunkt war konstant geblieben und auch die Analyse zeigte keinen Stickstoffabgang.

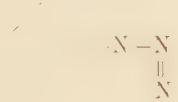
1. 0,1255 g Substanz gaben 32,7 cm³ Stickstoff bei 739,8 mm Barometerstand und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 29,17 %	29,44 %

Einwirkung von Alkalien auf Metanitroparaxylidindiazoimid.

Auch bei diesem Azoimid wurde die Einwirkung von Alkalien untersucht und nachgewiesen, dass Stickstoffwasserstoffsäure entsteht. Der Versuch wurde in derselben Weise wie beim Metanitroorthotolyldiazoimid ausgeführt. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure betrug 13,8 Prozent.

α-Nitro-β-Naphtalindiazoimid.



Das α-Nitro-β-Naphtylamin wurde nach der Methode von *Liebermann* und *Jacobson* dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass statt abgeblasener, rauchender Salpetersäure, hundertprozentige Salpetersäure verwendet wurde, wodurch man die Ausbeute von 50 Prozent auf 85 Prozent erhöhte. Die Nitrirung wurde ebenfalls mit Portionen von 4,5 g Acetnaphtalid vorgenommen und je 10 nitrirte Portionen vereinigt und 15 Stunden im Eisschrank stehen gelassen.

Das α-Nitro-β-Naphtylamin konnte nicht wie das o-Nitroanilin in schwefelsaurer Lösung diazotirt werden, deshalb wurde folgendermassen gearbeitet.

9,4 g α-Nitro-β-Naphtylamin wurden in 35—40 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 10 g konzentrirte Schwefelsäure langsam hinzugefügt. Sodann liess man auf Null Grad erkalten und tropfenweise die berechnete Menge Amylnitrit zufliessen. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der abgesaugt wird. Die am Filter bleibende Diazoverbindung wurde mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und hierauf in einem Liter kalten Wassers gelöst.

Aus dem Filtrate kann man durch Hinzufügen des gleichen Volumens absoluten Alkohols noch etwas Diazoverbindung erhalten.

Die in Wasser gelöste Diazoverbindung wird sodann von dem geringen Niederschlage abfiltrirt und mit Brom und Bromkalium versetzt.

Das ausgeschiedene Perbromid wird in verdünnte, kalte Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Das Azoimid scheidet sich als oranger Niederschlag ab.

Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man das α-Nitro-β-Naphtalindiazoimid in kleinen gelben Nadeln, die bei 105° schmelzen und sich zugleich zersetzen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab stimmende Resultate.

1. 0,1265 g Substanz gaben 30,0 cm³ Stickstoff bei 740,3 mm Barometerstand und 22° C.

1. 0,1455 g Substanz gaben 0,302 g Kohlensäure und 0,045 g Wasser, entsprechend 0,07 g Kohlenstoff und 0,005 g Wasserstoff.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10} =	120	56,07 %	56,56 %
H_6 =	6	2,8 %	3,43 %
N_4 =	56	26,16 %	26,17 %
O_2 =	32	14,97 %	
	214	100,00 %	

Dinitrosonaphtalin.

Das Dinitrosonaphtalin wurde dargestellt, da es interessant war, zu sehen, ob dieses durch Zersetzung des α-Nitro-β-Naphtalindiazoimids dargestellte, mit dem durch Oxydation des Naphtochinondioxims erhaltenen, identisch sei.

α-Nitro-β-Naphtalindiazoimid wurde in Glycerin gelöst, auf 130° erwärmt, um eine gleichmässige Zersetzung zu erzielen, da es, im trockenen Zustande erhitzt, nur unvollständig in Dinitrosonaphtalin sich verwandelte.

Die Glycerinlösung wurde nachher mit Wasser verdünnt, wodurch das Dinitrosonaphtalin ausfiel. Man musste oftmals dieselbe Substanz zwei bis drei Mal in Glycerin lösen und erwärmen, da das Ende der Zersetzung schwer zu erkennen ist.

Das Dinitrosonaphtalin wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisirt und erhält man kleine farblose Nädelchen, die bei 127° schmelzen und in langen Nadeln sublimiren. Die Eigenschaften stimmen mit dem von *Hinski* gefundenen Dinitrosonaphtalin überein.

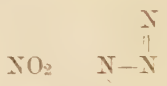
1. 0,12 g Substanz lieferten 16,2 cm^3 Stickstoff bei 744 mm Barometerstand, und 19° C.

2. 0,1545 g. Substanz lieferten 20,4 cm^3 Stickstoff bei 746,8 mm Barometerstand und 16,5° C.

1. 0,141 g Substanz gaben 0,335 g Kohlensäure und 0,0455 g Wasser, entsprechend 0,09136 g Kohlenstoff und 0,00505 g Wasserstoff.

Berechnet:		Gefunden:	
C_{10} = 120	64.52 %	64.7 %	
H_6 = 6	3.23 %	3.57 %	
N_2 = 28	15.06 %	15.19 %	15.43 %
O_2 = 32	17.19 %		
186	100.00 %		

α_1-Nitro-α_2-Naphtalindiazoimid.



18,8 g Nitronaphtylamin (1,8) wurden in Wasser suspendirt und zwei Moleküle Schwefelsäure hinzugefügt. Sodann wurde diazotirt und nach der gewöhnlichen Methode das Nitronaphtalindiazoimid dargestellt, welches als Rohprodukt dunkelbraune Farbe besitzt.

Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in gelblichen Blättchen, die bei 120° schmelzen, die aber selbst bei höherer Temperatur sich nicht zersetzen.

1. 0,1225 g Substanz gaben 28,5 cm³ Stickstoff bei 748 mm Barometerstand und 21° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 26.17 %	26.06 %

Kurze Zusammenfassung der neu dargestellten und analysirten Körper.

I.	Dinitrosobenzol (1, 2) . . .	Schmelzpunkt	70—71°.
II.	Nitrodinitrosobenzol (1, 2, 3) .	„	143°.
III.	Amidophenanthrazin. . . .	„	246°.
IV.	Nitrodinitrosobenzol	„	71°.
V.	m-Nitro-p-Tolyldiazoimid . .	„	38°.
VI.	Dinitrosotoluol	„	98°.
VII.	m-Nitro-o-Tolyldiazoimid . .	„	53°.
VIII.	m-Nitro-p-Xylidindiazoimid .	„	67°.
IX.	α-Nitro-β-Naphtalindiazoimid .	„	105°.
X.	Dinitrosonaphtalin	„	127°.
XI.	α_1-Nitro-α_2-Naphtalindiazoimid	„	120°.